

پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل و ساختار هیدرات متان در حضور بهبود دهنده ترمودینامیکی اکسید پروپیلن

پژوهش‌نفت

سال بیست و یکم
شماره ۶۶
صفحه ۵۲-۴۳، ۱۳۹۰

محمد ایل‌بیگی و علیرضا فضلعلی*

دانشگاه اراک، دانشکده مهندسی شیمی

A-fazlali@araku.ac.ir

مقدمه

پیوندهای هیدروژنی در میان مولکول‌های آب، با ایجاد حفره‌هایی تشکیل یک ساختمان شبکه‌ای می‌دهند. این ساختمان شبکه‌ای که به عنوان شبکه هیدرات خالی شناخته می‌شود، ناپایدار است. با حضور گازهای سبک هیدروکربنی و غیر هیدروکربنی (به عنوان مهمان) با قطره‌های مولکولی کوچک‌تر از قطر حفره، ساختمان شبکه می‌تواند به یک ساختمان پایدار تبدیل شود. پایداری کریستال هیدرات تحت تأثیر پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های میزبان و نیروهای واندروالس که بین مولکول‌های میزبان - مهمان به وجود می‌آید، قرار دارد. امروزه هیدرات‌های گازی به عنوان یک منبع انرژی مهم برای جایگزینی سوخت‌های دیگر و همچنین به عنوان یک روش برای حمل و نقل ارزان‌تر گاز طبیعی مورد توجه قرار گرفته است [۱].

علاوه بر موارد ذکر شده از فناوری هیدرات می‌توان در فرایندهای جداسازی گازها و خالص سازی مواد نیز بهره جست. جداسازی گازهایی مانند دی‌اکسیدکربن از گازهای

چکیده

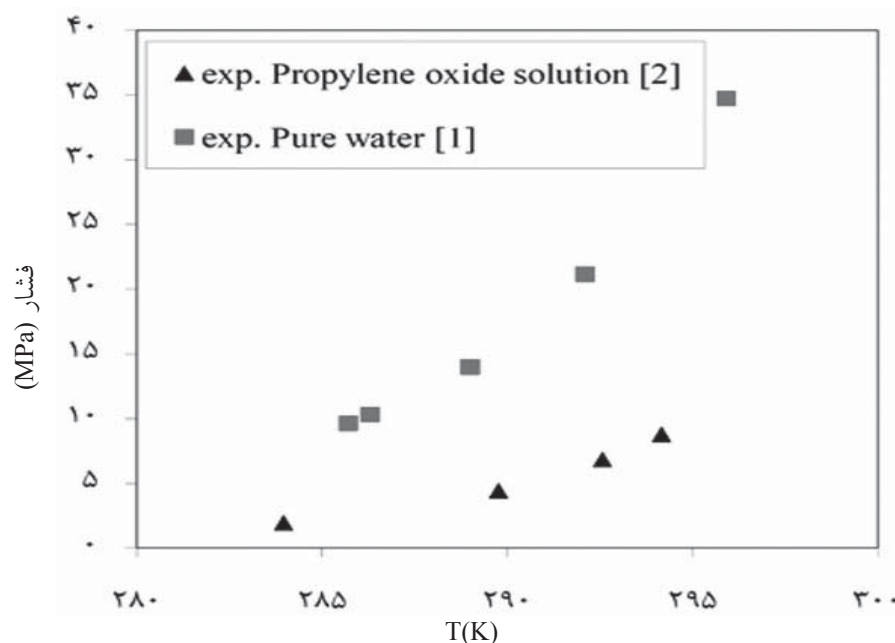
در این تحقیق، شرایط تعادلی و نوع ساختار هیدرات‌های گازی متان در حضور ماده بهبود دهنده ترمودینامیکی اکسید پروپیلن مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعه انجام شده بر پایه روشی از ترمودینامیک آماری موسوم به واندروالس و پلاتیو می‌باشد. با اعمال اصلاحات لازم بر مدل فوق برای تعیین ضرایب فعالیت و فوگاسیته اجزای موجود در تعادل، مدلی با دقت بالا و با قابلیت تخمین شرایط تعادلی تشکیل هیدرات در حضور مواد بهبوددهنده توسعه داده شد. پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور اکسید پروپیلن برای ساختارهای SH و SII، نتایج متفاوتی در شرایط دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات ایجاد نموده است، به گونه‌ای که مدل بر مبنای ساختار SH انطباق بالایی با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

واژه‌های کلیدی: هیدرات‌های گازی متان، مدل سازی ترمودینامیک، بهبود دهنده‌های ترمودینامیکی، تعادل فاز

هیدرات، خود به عنوان مهمان درون حفرات تشکیل شده وارد گردد. به عبارتی در هنگام تشکیل هیدرات گازی مانند متان در محلول آبی شامل اکسید پروپیلن، علاوه بر مولکول‌های متان، مولکول‌های این ماده نیز به عنوان مهمان در حفرات قرار می‌گیرد. حضور مولکول‌های این ماده در محلول، تشکیل هیدرات SI را برای متان غیر ممکن می‌سازد، زیرا این ماده قادر به قرار گرفتن در حفرات ساختار مذکور نمی‌باشد. بنابراین ساختار هیدرات متان را تغییر داده و ساختاری تشکیل می‌شود که حاوی حفرات بزرگ‌تر برای قرار دادن مولکول‌های مهمان دوم می‌باشد. هر دو ساختار SII و SH حاوی حفراتی با قطر بیشتر برای قرار دادن این مولکول‌های بزرگ‌تر می‌باشند. تاکنون به علت طبیعت ناپایدار بلورهای هیدراتی، مطالعه خاصی برای تعیین دقیق ساختمان بلورین هیدرات متان در حضور اکسید پروپیلن صورت نگرفته است. سو و همکاران [۲] در سال ۲۰۰۱ برای اولین بار آزمایشاتی بر روی تشکیل هیدرات متان در حضور این ماده انجام دادند. آنها پس از انجام آزمایشات خود، ساختار SII را به عنوان ساختار احتمالی هیدرات متان در حضور این ماده پیشنهاد نمودند. شکل ۱ فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور و عدم حضور ماده بهبوددهنده اکسید پروپیلن را نشان می‌دهد.

سوخته شده به روش تشکیل هیدرات و یا تصفیه و خالص‌سازی آب‌های شور از آب دریا از جمله زمینه‌های فرعی مطالعه هیدرات می‌باشد. به‌طور کلی تشکیل هیدرات پدیده‌ای کند و زمان‌بر بوده و در فشار عملیاتی بالا صورت می‌گیرد. بنابراین محققین تلاش می‌کنند تا روش‌هایی برای تسهیل شرایط تشکیل پیدا نمایند تا ضمن اثرگذاری بر سینتیک و سرعت تشکیل، شرایط فشاری تشکیل را نیز کاهش دهد.

در این میان استفاده از موادی تحت عنوان بهبوددهنده ترمودینامیکی تشکیل هیدرات، مناسب‌ترین روش برای رسیدن به اهداف فوق می‌باشد. عملکرد این مواد بهبوددهنده در سیستم به گونه‌ای است که ضمن تغییر در خواص شیمیایی فاز آبی تشکیل هیدرات، گاهی اوقات خود نیز به عنوان مولکول مهمان در حفرات و قفس‌های تشکیل یافته توسط مولکول‌های آب قرار می‌گیرند. سپس این مواد به علت اندازه و یا جنبش‌های مولکولی، ساختار مورد انتظار برای هیدرات یک گاز خاص را تغییر داده و از این طریق منجر به کاهش فشار مورد نیاز برای تشکیل هیدرات در یک دمای مشخص می‌گردند. از جمله این مواد می‌توان به اکسید پروپیلن اشاره نمود. حضور این ماده در فاز آبی تشکیل هیدرات باعث می‌شود در هنگام تشکیل



شکل ۱- مقایسه نتایج آزمایشگاهی تشکیل هیدرات متان در حضور و عدم حضور ماده بهبود دهنده اکسید پروپیلن [۱] و [۲]

در فرایند تشکیل هیدرات، فرض می‌شود که آب ابتدا از حالت مایع یا یخ تبدیل به یک شبکه هیدرات توخالی شده و سپس این شبکه توخالی به شبکه هیدرات پر شده توسط مولکول مهمان تبدیل می‌شود. شبکه هیدرات توخالی در واقع یک حالت فرضی و غیر واقعی است که تنها برای انجام محاسبات به کار می‌رود. این حالت با علامت اختصاری β و شبکه هیدرات با علامت اختصاری H نمایش داده می‌شود. فاز L بسته به شرایط تشکیل هیدرات می‌تواند به صورت آب و یا یخ به صورت آزاد باشد.

برای سادگی محاسبات در این مدل، پتانسیل شیمیایی به صورت اختلاف پتانسیل میان شبکه هیدرات توخالی و آب یا شبکه هیدرات پر شده بیان می‌گردد. یادآوری می‌شود که هیدرات توخالی یک حالت فرضی بوده و عملاً وجود خارجی ندارد.

$$\left. \begin{aligned} \Delta\mu_w^{\beta-H} &= \mu_w^\beta - \mu_w^H \\ \Delta\mu_{0w}^{\beta-L} &= \mu_w^\beta - \mu_w^L \end{aligned} \right\} \rightarrow \Delta\mu_w^{\beta-H} = \Delta\mu_{0w}^{\beta-L} \quad (2)$$

با محاسبه دو جمله سمت راست در معادله ۲ و تساوی این دو، یک معادله غیر خطی پیچیده حاصل می‌شود که مجهول معادله فوق می‌تواند دما یا فشار تعادلی باشد، به گونه‌ای که با ثابت و مشخص فرض کردن هر کدام، متغیر دیگر قابل محاسبه است.

محاسبه پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات

واندروالس و پلاتو با استفاده از فرضیات بالا، معادله ۳ را برای محاسبه پتانسیل آب در فاز هیدرات ارائه نمودند. با توجه به مفاهیم فوق، اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات و شبکه خالی از مهمان، به صورت زیر ارائه می‌شود.

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \mu_w^\beta - \mu_w^H = -RT \sum_i v_i \ln(1 - \sum_j \theta_{i,j}) \quad (3)$$

در رابطه ۳، $\theta_{i,j}$ اشغال جزئی حفره نوع i توسط جزء مهمان (متان یا اکسید پروپیلن) زمی باشد که به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$\theta_{i,j} = \frac{C_{i,j} \cdot f_j}{1 + \sum_j C_{i,j} \cdot f_j} \quad (4)$$

با استفاده از روش ترمودینامیک آماری اصلاح شده برای پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات در حضور مواد افزودنی، می‌توان ساختار تشکیل شده را با دقت بهتری تعیین نمود. بدین ترتیب با مدل‌سازی بر مبنای ساختارهای مختلف تشکیل هیدرات، مدلی که تقرب بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی از خود نشان می‌دهد، به عنوان ساختار هیدرات متان در حضور اکسید پروپیلن در نظر گرفته می‌شود.

لازم به ذکر است که تغییر یافتن ساختار مورد انتظار هیدرات در حضور این مواد، در واقع علت اصلی تسهیل شدن و کاهش فشار تشکیل هیدرات گازی در حضور این مواد می‌باشد. به عنوان مثال تشکیل ساختار SH به مراتب نیازمند فشارهای پایین‌تری نسبت به ساختار SII و یا SI می‌باشد [۱].

مدل‌سازی بر مبنای ترمودینامیک آماری

مدل‌سازی ترمودینامیکی تشکیل هیدرات برای تعیین دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات، صورت می‌گیرد. مدل استفاده شده در این قسمت بر اساس ترمودینامیک آماری که به وسیله واندروالس و پلاتو ارائه شده، می‌باشد [۳]. این مدل توسط پریش و پرازنیتز برای سیستم‌های چند جزئی اصلاح شده است [۱].

در مدل واندروالس و پلاتو، روابط مبتنی بر فشار و دمای تعادلی تشکیل هیدرات با اختلاف پتانسیل میان شبکه هیدرات توخالی و شبکه پر شده، مرتبط می‌باشد. فرضیات مدل فوق به شرح زیر است:

- هر حفره تنها با یک مولکول مهمان پر می‌شود.
- بر هم کنش میان حفره و مهمان ناچیز فرض می‌شود.
- شبکه هیدرات به واسطه حضور مهمان، تغییر شکل و انحراف پیدا نمی‌کند.

- جنبش مولکول‌های مهمان در قفس، مستقل از تعداد و نوع سایر مولکول‌های مهمان می‌باشد.

این مدل بر اساس محاسبه پتانسیل شیمیایی برای هیدرات اشغال شده با مولکول مهمان و پتانسیل شیمیایی فاز آب یا یخ آزاد می‌باشد. حالت تعادل نیز زمانی برقرار می‌شود که پتانسیل شیمیایی در این دو فاز برابر گردد.

$$\mu_w^H = \mu_w^L \quad (1)$$

برای محاسبه فوگاسیته اجزای گازی نیز، یکی از معادلات حالت رایج در سیستم‌های هیدروکربنی مانند معادلات PR و یا SRK مورد استفاده قرار می‌گیرد. که در محاسبات این تحقیق مدل SRK نتایج بهتری نسبت به مدل PR ارائه نمود [۴].

محاسبه پتانسیل شیمیایی فاز آبی

هولدر و همکاران [۵] روشی ساده برای محاسبه اختلاف پتانسیل میان آب یا یخ آزاد با شبکه هیدرات توخالی به صورت تابعی از دما و فشار ارائه نموده‌اند:

$$d\left(\frac{\Delta\mu_{0w}^{\beta-L}}{RT}\right) = -\left(\frac{\Delta h_{0w}^{\beta-L}}{RT^2}\right)dT + \left(\frac{\Delta v_{0w}^{\beta-L}}{RT}\right)dP \quad (۸)$$

با انتگرال گیری از معادله فوق نسبت به شرایط مرجع خواهیم داشت:

$$\frac{\Delta\mu_{0w}^{\beta-L}}{RT} = \frac{\Delta\mu_{0w,0}^{\beta-L}(T_0, P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_{0w}^{\beta-L}(T, P_0)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_{0w}^{\beta-L}(T_0, P)}{RT} dP \quad (۹)$$

در معادله فوق $\Delta h_{0w}^{\beta-L}$ و $\Delta v_{0w}^{\beta-L}$ با استفاده از ترمودینامیک کلاسیک به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\Delta h_{0w}^{\beta-L}(T) = \Delta h_{0w,0}^{\beta-\alpha} - \Delta h_{0w,0}^{L-\alpha} + \int_{T_0}^T [\Delta C_p^{\beta-L} + \Delta \delta^{\beta-L}(T - T_0)] dT \quad (۱۰)$$

$$\Delta v_{0w}^{\beta-L}(P) = \Delta v_{0w,0}^{\beta-\alpha} - \Delta v_{0w,0}^{L-\alpha} + \Delta(\kappa v)_{0w}^{\beta-L}(P - P_0) \quad (۱۱)$$

لازم به ذکر است که معادله ۹ به علت وجود اجزای حل شونده متان و اکسید پروپیلن در آب، به صورت زیر اصلاح می‌شود:

$$\frac{\Delta\mu_{0w}^{\beta-L}}{RT} = \frac{\Delta\mu_{0w,0}^{\beta-L}(T_0, P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_{0w}^{\beta-L}(T, P_0)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_{0w}^{\beta-L}(T_0, P)}{RT} dP - \ln \gamma_w (1 - x_{C_1} - x_P) \quad (۱۲)$$

در رابطه فوق x_P و x_{C_1} به ترتیب جزء مولی متان و اکسید پروپیلن حل شده در فاز آبی می‌باشد. مقدار انحلال جزء گازی در آب نیز با استفاده از قانون هنری محاسبه می‌شود [۶].

$$x_{i,k} = \frac{f_i}{H_{i,w}(T) \exp\left(\frac{v_{i,k}(P_k - P_{0w,s}(T_k))}{RT_k}\right)} \quad (۱۳)$$

I. Kihara Potential Parameters

پارامتر θ وابسته به فوگاسیته جز Z در فاز گاز یا مایع و همچنین ثابت لانگمویر می‌باشد.

ثابت لانگمویر نیز بر طبق تئوری لنارد جونز به صورت زیر محاسبه می‌شود [۳].

$$C_{i,j} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R-a} \exp\left(\frac{-\omega(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (۵)$$

$$\omega(r) = 2Z\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} (\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11}) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} (\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5) \right) \quad (۶)$$

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R}\right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R}\right)^{-N} \right] \quad (۷)$$

مقادیر مربوط به عدد کئوردینانسیون، شعاع متوسط حفره و تعداد حفره به ازای هر مولکول آب، برای هیدرات نوع SH و SII در جداول ۱ و ۲ ارائه شده است [۱].

جدول ۱- عدد کئوردینانسیون، شعاع متوسط حفره و تعداد حفره به ازای هر مولکول آب برای هیدرات

پارامتر	حفره کوچک	حفره بزرگ
شعاع متوسط حفره (Å)	۳/۹۱	۴/۷۳
عدد کئوردینانسیون	۲۰	۲۸
حفره به ازای مولکول آب	$\frac{۲}{۱۷}$	$\frac{۱}{۱۷}$

جدول ۲- عدد کئوردینانسیون، شعاع متوسط حفره و تعداد حفره

SH به ازای هر مولکول آب برای هیدرات

پارامتر	حفره کوچک	حفره متوسط	حفره بزرگ
شعاع متوسط حفره (Å)	۳/۹۱	۴/۰۶	۵/۷۱
عدد کئوردینانسیون	۲۰	۲۰	۳۶
حفره به ازای مولکول آب	$\frac{۳}{۳۴}$	$\frac{۲}{۳۴}$	$\frac{۱}{۳۴}$

در جدول ۳ پارامترهای کیهارا^۱ برای ترکیبات متان و اکسید پروپیلن که به عنوان تشکیل دهنده هیدرات در این مدل در نظر گرفته شده، ارائه شده است.

جدول ۳- پارامترهای کیهارا برای ترکیبات متان و اکسید پروپیلن

ترکیب	ϵ/k (K)	σ (Å)	a (Å)
متان	۱۵۴/۵۴	۳/۱۶۵۰	۰/۳۸۳۴
اکسید پروپیلن	۲۸۵/۳۷	۲/۹۵۵۷	۱/۰۹۴۰

پارامترهای مرجع برای هیدرات نوع SI, SII و SH در جداول ۵ و ۶ ارائه شده است [۷, ۱].

لازم به ذکر است که در صورت استفاده از جدول ۶ برای پارامترهای ترمودینامیکی مرجع، شکل معادله ۹ کمی متفاوت خواهد بود که در مرجع [۱] ارائه شده است.

در مدل ارائه شده در این تحقیق، با استفاده از روش UNIFAC، حضور جزء گازی متان در فاز آبی لحاظ شده و ضرایب فعالیت آب و اکسید پروپیلن در حضور متان محاسبه شده است. در مرجع [۸] روش محاسبه ضرایب فعالیت به روش UNIFAC ارائه شده است.

در معادله ۱۳، f_i ، $V_{i,k}$ و $P_{0w,s}$ به ترتیب فوگاسیته، حجم مولی جزئی و فشار بخار آب خالص می‌باشد. ثابت هنری نیز از رابطه ۱۴ محاسبه می‌شود.

$$H_{i,k}(T_k) = \exp\left(A_i + \frac{B_i}{T_k} + \frac{C_i}{T_k^2}\right) \quad (14)$$

جدول ۴ مقدار ثوابت مورد نیاز برای محاسبه انحلال متان در آب را نشان می‌دهد.

جدول ۴- ثوابت مورد نیاز برای محاسبه انحلال متان در آب

ترکیب	A_i	B_i (K)	C_i (K ²)	v_i (m ³ /mol)
متان	۱/۵۵۶۷	۶۸۲۵/۸	-۱۲۳۲۲۳۹	۳۵×10^{-6}

جدول ۵- پارامترهای ترمودینامیکی مرجع برای محاسبه پتانسیل شیمیایی فاز آزاد

پارامتر	واحد	SI	SII
$\Delta\mu_{0w,0}^{\beta-L} = \Delta\mu_{0w,0}^{\beta-\alpha}$	J/mol	۱۳۰۲	۱۰۸۸
$\Delta h_{0w,0}^{\beta-\alpha}$	J/mol	۱۲۷۹	۱۰۲۶
$\Delta h_{0w,0}^{L-\alpha}$	J/mol	۶۰۰۸	۶۰۰۸
$\Delta C p_{0w,0}^{\beta-L}$	J/mol.K	-۳۸/۷۲	-۳۸/۷۲
$\Delta C p_{0w,0}^{\beta-\alpha}$	J/mol.K	.	.
$\Delta \delta_{0w,0}^{\beta-L}$	J/mol.K ²	۰/۱۶۶	۰/۱۶۶
$\Delta \delta_{0w,0}^{\beta-\alpha}$	J/mol.K ²	.	.
$\Delta v_{0w,0}^{\beta-L}$	m ³ /mol	$-1/63 \times 10^{-6}$	$-1/63 \times 10^{-6}$
$\Delta v_{0w,0}^{\beta-\alpha}$	m ³ /mol	$3/12 \times 10^{-6}$	$3/12 \times 10^{-6}$
$\Delta(\kappa v)_{0w,0}^{\beta-L}$	m ³ /mol.MPa	$3/97 \times 10^{-10}$	$4/17 \times 10^{-10}$
$\Delta(\kappa v)_{0w,0}^{\beta-\alpha}$	m ³ /mol.MPa	$-1/57 \times 10^{-10}$	$-1/37 \times 10^{-10}$

جدول ۶- پارامترهای ترمودینامیکی مرجع برای ساختارهای مختلف [۱]

پارامتر	ساختار I	ساختار II	ساختار H
$\Delta\mu_w^0$ (J/mol)	۱۲۹۷	۹۳۷	۹۱۴/۳۸
Δh_w^0 (J/mol)	۱۳۸۹	۱۰۲۵	۸۴۶/۵۷
Δv_w^0 (cc/mol)	۳	۳/۴	۳/۸۵
$\Delta v_w^{\alpha-1}$ (cc/mol)	۱/۵۹۸		
$\Delta C_p^{\alpha-1}$ (cc/mol.K)	$-38/12 - 0/336 \times (T - 273/15)$		

با توجه به معادلات ارائه شده برقراری تساوی $\Delta\mu_w^{\beta-H} = \Delta\mu_{0w}^{\beta-L}$ ، مقدار دما یا فشار مجهول به صورت زیر مشخص می‌گردد.

$$\frac{\Delta\mu_{0w,0}^{\beta-L}(T_0, P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_{0w}^{\beta-L}(T, P_0)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_{0w}^{\beta-L}(T_0, P)}{RT} dP - \ln \gamma_w(1-x_{C_1}-x_{C_2}) = -\sum_i v_i \ln(1-\sum_j \theta_{i,j}) \quad (17)$$

با حل معادله غیر خطی ۱۷، مقادیر دما یا فشار در سیستم تشکیل هیدرات متان شامل آب و اکسید پروپیلن محاسبه می‌شود. لازم به ذکر است که در صورت مجهول بودن فشار تعادلی، ابتدا یک فشار اولیه برای محاسبه فوگاسیته اجزا و مقدار انحلال گاز حدس زده و سپس با کمک معادله فوق این حدس اولیه را اصلاح می‌نماییم. برای حدس اولیه فشار می‌توان از داده‌های آزمایشگاهی مربوط به متان در سیستم ساده و بدون حضور بهبود دهنده استفاده نمود.

بحث و نتایج

در این پژوهش، برای بررسی مدل اصلاح شده، در ابتدا دقت و صحت مدل برای سیستم‌های خالص سنجیده می‌شود و در ادامه نتایج حاصل از مدل برای یکی از سیستم‌های تشکیل هیدرات، شامل یک بهبوددهنده که ساختار هیدرات در حضور آن شناخته شده است با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه می‌گردد. در نهایت ساختار هیدرات در حضور اکسید پروپیلن، مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

در جدول ۸ و شکل ۲ نتایج حاصل از مدل ارائه شده در این تحقیق و با مقادیر آزمایشگاهی به دست آمده توسط دیتون برای سیستم متان خالص، مقایسه شده است. [۱]. با توجه به جدول ۸ درمی‌یابیم که مقدار متوسط خطای مطلق در سیستم متان خالص در حدود ۱/۲۶۳٪ می‌باشد. لازم به ذکر است که در این مرحله از مدل‌سازی، ساختار SI برای متان خالص فرض شده است. بنابراین از پارامترهای ساختمانی مربوط به همین ساختار در مدل‌سازی استفاده شده است. نتایج به دست آمده، دقت مدل فوق را تایید نموده و امکان استفاده از مدل برای سیستم حاوی بهبوددهنده را فراهم می‌نماید.

پارامترهای مورد نیاز در محاسبات این روش نیز از مرجع [۹] استخراج می‌شود. در مدل اصلاح نشده، معمولاً از حضور جزء گازی حل شده در محلول صرف نظر شده و ضرایب فعالیت با روش‌های ساده‌ای مانند مدل ون لار محاسبه می‌گردد. به همین دلیل از طریق محاسبه ضرایب فعالیت و فوگاسیته اجزای بهبود دهنده که روش محاسبه آن در ادامه ذکر می‌شود، خطای زیادی وارد محاسبات می‌شود.

روش محاسبه فوگاسیته اکسید پروپیلن در فاز آبی

در مدل ارائه شده در این تحقیق، برای محاسبه فوگاسیته اکسید پروپیلن به عنوان یک تشکیل دهنده هیدرات، از روشی مبتنی بر ضریب فعالیت استفاده شده است. در معادله ۱۵، روش محاسبه فوگاسیته اکسید پروپیلن ارائه شده است:

$$f_k = x_k \gamma_k^{\text{sat}} \phi_k^{\text{sat}} \exp\left(\frac{V_k^L(P - P_k^{\text{sat}})}{RT}\right) \quad (15)$$

در رابطه فوق V_k^L ، P_k^{sat} ، γ_k ، x_k به ترتیب جزء مولی اکسید پروپیلن در فاز آبی، ضریب فعالیت ماده در فاز آبی، فشار بخار اشباع در حالت خالص و حجم مولار می‌باشد. برای محاسبه ضریب فعالیت اکسید پروپیلن همان‌گونه که در قسمت قبل ذکر شد، از روش UNIFAC استفاده شده است. فشار بخار اجزای خالص نیز با استفاده از معادله آنتوان محاسبه می‌شود. در جدول ۷ ضرایب آنتوان برای اکسید پروپیلن ارائه شده است [۱۰]. برای محاسبه حجم مولار می‌توان از روش افزایشی [۹] طبق معادله ۱۶ استفاده نمود.

$$V^L = 7(N_H + N_C + N_O + N_N + N_{DB} + N_{TB}) + 31.5N_{Br} + 24.5N_{Cl} + 10.5N_F + 38.5N_I + 21N_S - 7 \quad (16)$$

در رابطه بالا NDB و NTB به ترتیب تعداد پیوندهای دوگانه و سه گانه می‌باشد و عدد ثابت نیز در صورت وجود حلقه در ساختار ماده، به معادله اضافه می‌شود.

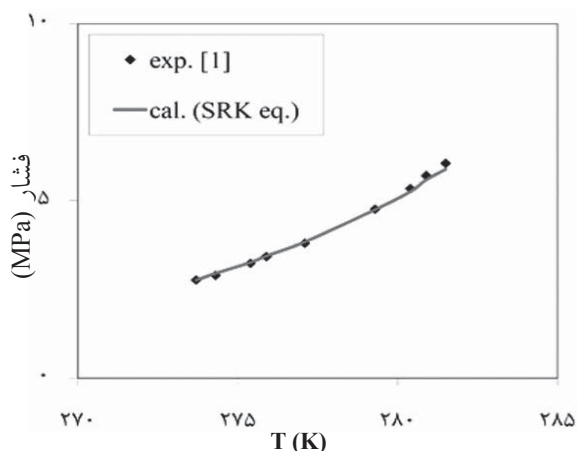
جدول ۷- ضرایب آنتوان برای محاسبه فشار بخار اکسید پروپیلن [۱۰]

ترکیب	A	B	C
اکسید پروپیلن	۸/۰۷۱۹۱	۱۷۳۰/۶۳۰	۲۳۳/۴۲۶

در ادامه، نتایج مدل برای تشکیل هیدرات متان در حضور بهبود دهنده استون که ساختار SII برای آن مورد تایید قرار گرفته با نتایج آزمایشگاهی [۱۱] مقایسه شده است. جدول ۹ نتایج حاصل از مدل ارائه شده در این تحقیق بر مبنای ساختار SII را با داده‌های آزمایشگاهی تشکیل هیدرات متان در محلول ۲۷٪ استون مقایسه می‌نماید.

جدول ۸- مقایسه نتایج حاصل از مدل ارائه شده و نتایج آزمایشگاهی برای متان خالص

قدر مطلق درصد خطا	P_{cal} (MPa)	P_{exp} (MPa)	دما (K)
۰/۱۶۸۲	۷/۷۶۵۳	۲/۷۷	۲۷۳/۷
۱/۹۵۱۰	۲/۹۵۶۵	۲/۹۰	۲۷۴/۳
۰/۸۷۰۷	۳/۲۶۸۲	۳/۲۴	۲۷۵/۵
۰/۷۷۳۹	۳/۴۴۶۴	۳/۴۲	۲۷۵/۹
۰/۹۸۹۷	۳/۸۴۷۷	۳/۸۱	۲۷۷/۱
۰/۳۱۹۷	۴/۷۵۴۷	۴/۷۷	۲۷۹/۳
۱/۵۸۱۵	۵/۲۶۵۳	۵/۳۵	۲۸۰/۴
۱/۹۳۹۲	۵/۵۹۹۲	۵/۷۱	۲۸۰/۹
۲/۷۷۷۵	۵/۸۹۱۶	۶/۰۶	۲۸۱/۵



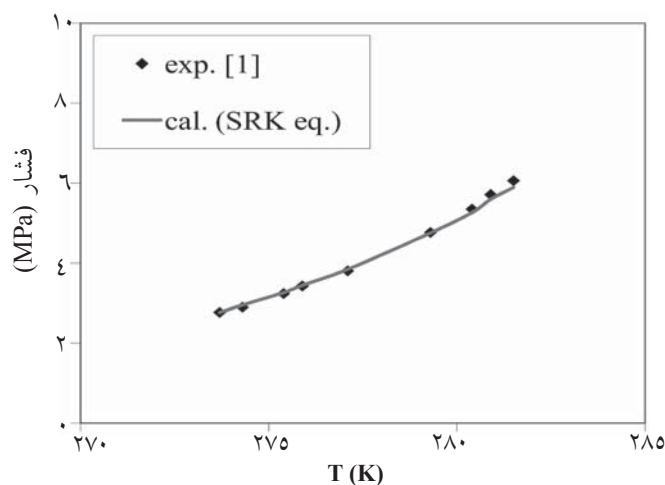
شکل ۲- مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مدل برای متان خالص

جدول ۹- مقایسه نتایج به دست آمده از مدل این تحقیق بر مبنای ساختار SII و داده‌های آزمایشگاهی برای تشکیل هیدرات متان در محلول ۲۷٪ استون

قدر مطلق درصد خطا	P_{cal} (MPa) UNIFAC+SRK This work	P_{exp} (MPa)	دما (K)
۵/۸۰۰	۲/۶۴۵	۲/۵۰	۲۷۵/۶
۰/۳۷۳	۳/۷۳۶	۳/۷۵	۲۷۸/۸
۱/۹۴۰	۴/۹۰۳	۵/۰۰	۲۸۰/۹
۱/۶۶۴	۶/۳۵۴	۶/۲۵	۲۸۲/۶
۲/۸۱۳	۷/۷۱۱	۷/۵۰	۲۸۴/۱
۲/۸۶۸	۹/۰۰۱	۸/۷۵	۲۸۵/۲
۲/۰۶۰	۱۰/۲۰۶	۱۰/۰۰	۲۸۶/۲
۱/۹۷۳	۱۱/۵۲۳	۱۱/۲۵	۲۸۷/۱

می‌کند. بنابراین هیچ انطباقی میان نتایج مدل و داده‌های آزمایشگاهی وجود ندارد. اما مدل‌سازی بر مبنای ساختار SH، نتایج قابل قبولی با میانگین خطای ۱۰/۱۸۴٪ به دست می‌دهد. با توجه به شکل ۴، درمی‌یابیم که ساختار SH، رفتار ترمودینامیکی سیستم را به خوبی پیش‌بینی می‌نماید. مدل‌سازی بر مبنای ساختار SII فشارهای بالا و غیر واقعی را برای تشکیل هیدرات متان در حضور اکسید پروپیلن ارائه می‌دهد. بنابراین می‌توان ساختار هیدرات متان در حضور این ماده را با توجه به نتایج ارائه شده، SH فرض نمود. سو و همکاران با انجام آزمایشاتی جهت بررسی شرایط تشکیل هیدرات متان در حضور اکسید پروپیلن، ساختار SII را برای هیدرات متان پیشنهاد نمودند. اما مدل‌سازی انجام شده در این تحقیق ساختار پیشنهادی را به کمک مدل ارائه شده، SH بیان می‌کند.

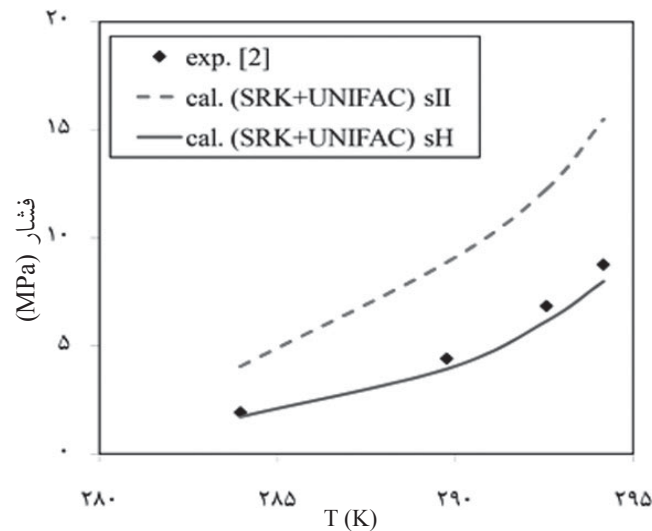
با توجه به جدول فوق، مقدار متوسط خطای مطلق در مدل ارائه شده در این تحقیق، در حدود ۲/۴۳۷٪ می‌باشد. در شکل ۳ نمودار مدل فوق در کنار داده‌های آزمایشگاهی رسم شده است. با استفاده از نتایج به دست آمده در مدل اصلاح شده برای سیستم‌های متان خالص و متان در حضور بهبوددهنده استون، می‌توان با اطمینان مدل فوق را برای پیش‌بینی ساختار و همچنین شرایط تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بهبود دهنده اکسید پروپیلن به کار برد. در جدول ۱۰ نتایج حاصل از مدل برای تشکیل هیدرات متان در حضور محلول ۳٪ مولی از اکسید پروپیلن برای دو ساختار SII و SH به همراه نتایج آزمایشگاهی سو و همکاران ارائه شده است [۲]. با توجه به نتایج جدول ۱۰، مدل‌سازی با فرض ساختار SII، متوسط خطای مطلق در حدود ۹۱/۹۷۴٪ ایجاد



شکل ۳- نتایج به دست آمده از مدل این تحقیق برای تشکیل هیدرات متان در محلول ۲۷ درصد استون و نتایج آزمایشگاهی [۱۲]

جدول ۱۰- مقایسه نتایج حاصل از مدل برای تشکیل هیدرات متان در حضور محلول ۳٪ مولی از اکسید پروپیلن برای دو ساختار SII و SH با نتایج آزمایشگاهی [۲]

قدر مطلق درصد خطا	P_{cal} (MPa) UNIFAC+SRKsHStructure	قدر مطلق درصد خطا	P_{cal} (MPa) UNIFAC+SRKsIIStructure	P_{exp} (MPa)	دما (K)
۱۰/۷۸۱	۱/۷۱۳	۱۱۰/۹۸۹	۴/۰۵۱	۱/۹۲	۲۸۳/۹۶
۱۰/۷۷۱	۳/۹۳۵	۱۰۱/۲۴۷	۸/۸۷۵	۴/۴۱	۲۸۹/۷۶
۱۰/۲۹۲	۶/۱۳۶	۷۸/۹۰۳	۱۲/۲۳۷	۶/۸۴	۲۹۲/۵۶
۸/۸۹۳	۷/۹۸۱	۷۶/۷۵۷	۱۵/۴۸۴	۸/۷۶	۲۹۴/۱۶



شکل ۴- نتایج حاصل از مدل این تحقیق برای تشکیل هیدرات متان در حضور محلول ۳٪ مولی از اکسید پروپیلن برای دو ساختار SII و SH و نتایج آزمایشگاهی

نتیجه‌گیری

و نتایج حاصل، ساختار SH را با توجه به نزدیکی نتایج محاسبات و داده‌های آزمایشگاهی برای هیدرات متان در این مخلوط به اثبات رساند.

استفاده از افزودنی‌هایی که خود به عنوان مهمان در حفرات هیدرات قرار گرفته و ساختار مورد انتظار را تغییر می‌دهند، از سوی محققین به عنوان روشی برای تسهیل تولید هیدرات مطرح شده است. بررسی ساختار هیدرات در حضور این بهبوددهنده‌ها می‌تواند کمک مهمی در انتخاب بهترین ماده افزودنی ارائه دهد. زیرا ساختارهای مختلف هیدرات از نظر ظرفیت ذخیره‌سازی گاز و نیز پایداری هیدرات تشکیل شده، با یکدیگر متفاوت می‌باشد. استفاده از بهبوددهنده‌هایی که ساختار SH ایجاد می‌نمایند، مانند اکسید پروپیلن، می‌تواند گامی موثر در انتقال گاز طبیعی به روش هیدرات به شمار رود.

در این تحقیق، مدل‌سازی ترمودینامیکی هدف‌پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات و همچنین تعیین ساختار هیدرات تشکیل شده، مورد استفاده قرار گرفت. مدل فوق که بر مبنای روشی از ترمودینامیک آماری است، به کمک روش‌های متفاوت برای محاسبه ضرایب فوگاسیته اجزا در فاز گاز و مایع و همچنین به‌کارگیری روش UNIFAC برای محاسبه ضرایب فعالیت، اصلاح و بهینه گردید، به گونه‌ای که این مدل در سیستم تشکیل هیدرات متان در آب خالص و مخلوط آب و استون، نتایج نزدیکی با داده‌های آزمایشگاهی ارائه نمود.

با اثبات صحت و دقت بالای مدل در دو سیستم مذکور، مدل بهینه شده در سیستم مخلوط آب و اکسید پروپیلن برای تشکیل هیدرات گاز متان به کار گرفته شد

شده و شبکه خالی	علائم و نشانه‌ها
$\Delta\mu_w^{\beta-L}$: اختلاف پتانسیل شیمیایی میان شبکه هیدرات خالی و آب	$C_{i,j}$: ثابت لانگمویر
γ_w : ضریب فعالیت آب	$f_{i,j} = f(y_i, T, p)$: فوگاسیته
V : حجم مولی ترکیب شونده	$H_{i,k}$: ضریب هنری
ν_j : نسبت حفره به مولکول آب در شبکه هیدرات	P : فشار کل
$\theta_{i,j}$: اشغال جزئی حفره نوع j توسط جز i	P^{sat} : فشار اشباع
β : فاز موهومی هیدرات اشغال نشده	R : شعاع حفره کروی در هیدرات و ثابت جهانی گازها
k : ثابت بولتزمن	T : دما
ε : ثابت انرژی	x_i : جزء مولی ترکیب در فاز آبی
φ_i : ضریب فوگاسیته	y_i : جزء مولی ترکیب در فاز گاز
$\omega(r)$: تابع پتانسیل سلول	z_i : عدد کئوردیناسیون
	$\Delta\mu_w^{\beta-H}$: اختلاف پتانسیل شیمیایی میان شبکه هیدرات پر

منابع

- [1] Sloan Jr. E.D., *Clathrate Hydrate of Natural Gases*, Second Edition, Marcel Dekker, INC. 1998. New York.
- [2] Seo Y.T., Kang S.P. & Lee H., "Experimental determination and thermodynamic modeling of methane and nitrogen hydrates in the presence of THF, propylene oxide, 1,4-dioxane and acetone," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 189, pp. 99-110, 2001.
- [3] van der Waals J.H. & Platteeuw J.C., *Clathrate solutions*, *Advances in Chemical Physics Bd.2*, Interscience Publisher, Inc., New York, pp. 1-57, 1959.
- [4] Soave G., "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 27, pp. 1197-1203, 1972.
- [5] Holder G.D., Gorbin G. & Papadopoulos K.D., "Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane Argon, and Krypton", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, Vol. 2, pp. 19- 28, 1980.
- [6] Krichevsky I.R. & Kasarnovsky J.S., "Thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressures", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 57, pp. 2168-2172, 1935,
- [7] Windmeier C., *Experimentelle und theoretische untersuchungen zum phasen- und zersetzungsverhalten von gashydraten. Ph.D. Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, Germany, 2009.
- [8] Smith J.M., Van Ness H.C. & Abbott M.M., *Introduction to chemical engineering thermodynamic*, 7th edition, McGraw-Hill, 2005.
- [9] Poling B.E. & Prausnitz J.M., O'Connell, *The properties of gases and liquid*, 5th ed, New York, Mc Graw-Hill. 2001.
- [10] Gmehling & Onken, *Vapor-liquid equilibrium data collection*, DECHEMA Chemistry Data sev., Frankfurt, 1977.
- [11] Javanmardi J., Moshfeghian M. & Peters C., "Modeling of hydrate formation conditions in mixtures of methane", water and acetone, *Iranian journal of science and technology*, Vol. 26, pp. 241-248, 2010
- [12] Ng H., Robinson D.B. & Ann N.Y., *Acad. Science*, Vol. 715, pp. 450-462, 1994.